

A1d

Brazing of aluminum and its alloys e.g. automobile radiators or heat exchangers

Patent number: DE19913111
Publication date: 1999-09-30
Inventor: SESEKE-KOYRO ULRICH (DE); FREHSE JOACHIM (DE); BECKER ANDREAS (DE)
Applicant: SOLVAY FLUOR & DERIVATE (DE)
Classification:
- **International:** (IPC1-7): B23K35/362
- **european:** B23K35/36B3F
Application number: DE19991013111 19990323
Priority number(s): DE19991013111 19990323; DE19981013023 19980325

Report a data error here**Abstract of DE19913111**

Brazing of aluminum and its alloys, using a flux of alkali metal fluorozincate or a mixture of alkali metal fluoride and zinc fluoride. Aluminum and its alloys are soldered at 390-600 (preferably 420-600) deg C using a flux of alkali metal fluorozincate or a mixture of alkali metal fluoride and zinc fluoride. Independent claims are also included for the following: (i) solder-free brazing of aluminum and its alloys using a flux which contains 5-95 wt.% metal (preferably alkali metal, especially potassium) fluorosilicate as a solder metal precursor; (ii) an aluminum (alloy) brazing flux comprising an alkali metal fluorozincate, a solder metal precursor and optionally an alkali metal fluoroaluminate; (iii) an aluminum (alloy) brazing flux containing 5-100 wt.% (exclusive) cesium fluorozincate; and (iv) an aluminum (alloy) brazing flux comprising 5-95 wt.% alkali metal fluorozincate and 5-95 wt.% solder metal, solder metal precursor or alkali metal fluorosilicate.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



**19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 13 111 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
B 23 K 35/362

① Aktenzeichen: 199 13 111.2
② Anmeldetag: 23. 3. 99
③ Offenlegungstag: 30. 9. 99

66 Innere Priorität:

⑦ Anmelder:
Solvay Fluor und Derivate GmbH, 30173 Hannover,
DE

(72) Erfinder:
Seseke-Koyro, Ulrich, 30916 Isernhagen, DE;
Frehse, Joachim, 30625 Hannover, DE; Becker,
Andreas, 29331 Lachendorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54) Neue Flußmittel

55) Bauteile auf Aluminium und Aluminiumlegierungen können unter Verwendung eines Flußmittels auf Basis von Alkalifluorzinkat oder Alkalifluorid/Zinkfluorid-Gemischen bei Temperaturen von bis zu 600°C verlötet werden. Andere Fluxe, beispielsweise auf Basis von Kaliumfluoraluminat, können zusätzlich verwendet werden. Alkalifluorzinkat-Fluxe, insbesondere Kalium- und Cesiumfluorzinkat-Fluxe, wirken nicht nur als Flux, sondern bilden auch eine Vergütung der Oberfläche, indem Zink und Alkalifluoraluminate auf der Oberfläche der Bauteile abgeschieden werden. Es werden auch neue Flußmittel auf Basis von Alkalimetallfluorzutaten beschrieben.

DE 199 13 111 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf neue Flußmittel zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, ein Lötvorfahren und gelötete Bauteile.

- 5 Baugruppen (beispielsweise Kübler für Automotoren oder Wärmetauscher) von Teilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen können durch Verlöten (Hartlöten) dicsr Tcile hergestellt werden. Mit Vortcil verwendet man ein Flußmittel auf Basis von Fluoraluminat, welches die Oberfläche der miteinander zu verlögenden Bauteile von oxidischen Anhaftungen befreit. Flußmittel auf Basis von Kaliumfluoraluminat eignen sich besonders gut für Aluminium oder magnesiumarme Aluminiumlegierungen. Ein solches Verfahren wird im britischen Patent 1 438 955 offenbart. Die Herstellung
10 von entsprechenden Flußmitteln wird beispielsweise von Willenberg, US-A 4,428,920 und Meshri, US-A 5,318,764 sowie von Kawase, US-A 4,579,605 beschrieben.

Flußmittel, die Fluoraluminate des Cesiums enthalten, sind beispielsweise bei Suzuki, US-A 4,670,067 und Shimizu, US-A 5,171,377 beschrieben. Derartige Flußmittel, die zusätzlich auch Kaliumfluoraluminat-Flußmittel enthalten können, sind besonders gut geeignet zum Verlöten von Aluminiumlegierungen mit höherem Magnesiumgehalt.

- 15 Beim Verlöten geht man so vor, daß man auf die zu verbindenden Bauteile das Flußmittel (beispielsweise in Form einer Aufschämmung) sowie ein Lotmetall aufträgt. Die Bauteile werden in der gewünschten Position zusammengefügt und erhitzt. Zunächst schmilzt das Flußmittel und reinigt die Oberfläche, dann schmilzt das Lot. Anschließend läßt man die Teile abkühlen.

- 20 Die US-A 5,190,596 lehrt, daß man dem Flußmittel anstelle eines Lotmetalls ein Metall zusetzen kann, welches beim Löten mit dem Aluminium ein Eutektikum bildet. Geeignete Metalle sind Kupfer, Zink und Germanium, insbesondere Silicium.

Der Zusatz von bestimmten Metallfluorsilikaten in bestimmten Mengen kann das Lotmetall überflüssig machen (siehe EP-A 810 057 und die deutsche Patentanmeldung 196 36 897.9). In der letzteren Patentanmeldung wird offenbart, daß ein Gemisch von Kaliumfluoraluminat-Flußmittel und Kaliumfluorsilikat, in welchem das Kaliumfluorsilikat in einer Menge von 6 bis 50 Gew.-% enthalten ist, ein Lotmetall entbehrlich macht.

In der eingangs erwähnten britischen Patentschrift 1,438,955 wird erläutert, daß kleinere Mengen von Alkalimetall-zinkfluoriden, bis hin zu 5 Mol.-%, im Flußmittel toleriert werden können. Ihre Anwesenheit bringe jedoch keinerlei Vorteile in bezug auf die Senkung des Schmelzpunktes, alle hätten vielmehr den Effekt, den Schmelzpunkt anzuheben. Harramaki, US-A 4,645,119 offenbart Flußmittel auf Basis von Kaliumfluoraluminat, welche 3 bis 30 Gew.-% ZnF_2 , gegebenenfalls in Form von $KZnF_3$ enthalten. Das Zinkfluorid zersetzt sich bei der Löttemperatur, und das metallische Zink bedeckt die gelöteten Teile oder die ganze Oberfläche der miteinander zu verlögenden Bauteile und verleiht dem Aluminium einen verbesserten Korrosionsschutz.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Anwendungsverfahren sowie neue, dafür verwendbare Flußmittel zur Verfügung zu stellen. Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren, den neuen Flux und das neue Flußmittel gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen unter Verwendung eines Flußmittels auf Basis von komplexen Fluoriden sieht vor, daß das Flußmittel Alkalifluorzinkat oder Gemische von Alkalifluorid und Zinkfluorid als Flux enthält und man bei einer Temperatur im Bereich von 420 bis 600°C, vorzugsweise unterhalb von 590°C, lötet.

40 Daß Alkalifluorzinkat bzw. Gemische von Alkalifluorid und Zinkfluorid bei diesen Temperaturen eine Flußmittelwirkung aufweisen, ist eine unerwartete Erkenntnis. Überraschenderweise wirken Alkalifluorzinkate jedoch als Flußmittel, auch wenn man das Verlöten bei Temperaturen durchführt, die weit unterhalb des Schmelzpunktes des verwendeten Alkalifluorzinkats liegen. Die Schmelzpunkte von $KZnF_3$ und K_2ZnF_4 liegen z. B. bei 870°C und 737°C, es dürfte also bei Temperaturen unterhalb von 600°C gar nicht zu einem Lötvorgang kommen. Es bietet sich folgende Erklärung an: in Anwesenheit lotbildender Komponenten wie z. B. Silicium bildet sich ein Al-Si-Eutektikum. Dies generiert aufgrund elektrochemischer Vorgänge ein Alkalifluoraluminat-Flußmittel in situ; beispielsweise wird angenommen, daß $KZnF_3+Al$ (aus der Al-Si-Legierung) sich unter Bildung von $KAlF_6$ oder KF und AlF_3 und Zn-Metall umsetzt. Dies ist allerdings nur ein Erklärungsversuch, der die Phänomene wie den Lötvorgang und die Bildung von Zn erklären könnte.

50 Gemische von Alkalifluorid (bzw. Alkalifluoriden) und Zinkfluorid ergeben brauchbare Lötungen. Das Molverhältnis von Alkalifluorid zu Zinkfluorid kann im Bereich etwa 1 : 1 liegen, z. B. von 1 : 0,5 bis 1,05 : 1. Es kann aber auch eine der beiden Komponenten im größeren Überschuß vorliegen, besonders das Zinkfluorid. Bevorzugt setzt man allerdings Alkalifluorzinkate ein, denn sie ergeben bessere Lötungen.

55 Der Begriff "Alkalifluorzinkat" im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfaßt Verbindungen der allgemeinen Formel $(MF)_x \cdot (ZnF_2)_y$, wobei $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ und $0 > x \geq 4$ sowie $0 > y \geq 4$. "Alkalifluorid" umfaßt die Fluoride von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cesium.

Bevorzugt sind x und y ganze Zahlen, nämlich unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4; x und y können aber auch in einem substöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen. Entweder x, y oder beide sind dann zwar größer als 0, stellen aber keine ganze Zahl dar. In diesem Fall ist es bevorzugt, wenn y größer ist als x.

60 Der Begriff "Flußmittel" umfaßt im Rahmen der vorliegenden Erfindung jene Verbindungen, welche die beim Löten erwünschte oberflächenreinigende Wirkung (insbesondere Entfernung oxidischer Schichten) aufweisen. Das Flußmittel kann aus Alkalifluorzinkat bestehen; andere Flußmittel sind dann nicht enthalten. Das Flußmittel kann auch andere Flußmittel neben Alkalifluorzinkat aufweisen. Beispielsweise kann das Flußmittel eine Mischung von Alkalifluorzinkat mit Alkalifluoraluminat, beispielsweise Kaliumfluoraluminat und/oder Cesiumfluoraluminat, darstellen. Das Alkalifluorzinkat kann als reine Verbindung oder als Gemisch von Alkalifluorzinkaten vorliegen. Beispielsweise kann man reines Kaliumfluorzinkat oder reines Cesiumfluorzinkat einsetzen. Dabei kann es sich um Verbindungen handeln, die in einer oder mehreren Phasen vorliegen. Beispielsweise kann man reines $KZnF_3$ oder aber Gemische von $KZnF_3$ und K_2ZnF_4 einsetzen. Man kann aber auch entsprechende Gemische mit verschiedenen Alkalimetallkationen verwenden.

Bevorzugte Fluorzinkate sind Kaliumfluorzinkat und Cesiumfluorzinkat. Diese können natürlich auch als Gemisch

enthalten sein.

Sofem Cesiumfluorzinkat als einziges Fluorzinkat im Flußmittel enthalten ist, liegt es in einer Menge von 5 oder mehr Gew.-% vor. Vorzugsweise ist das Alkalifluorzinkat in einer Menge von mehr als 30 Gew.-% insbesondere in einer Menge von 50 oder mehr Gew.-% im Flußmittel enthalten. Die Prozentangaben beziehen sich auf das als 100 Gew.-% gesetzte Flußmittel. Sofern es sich nicht um reine Alkalifluorzinkat-Flußmittel handelt, stellen andere Flußmittel den Rest auf 100 Gew.-% des Gemisches dar, insbesondere Flußmittel auf Basis von Kalium- und/oder Cesiumfluoraluminat.

Das Flußmittel kann vielfach als solches, ohne Zusatz von Hilfsstoffen, eingesetzt werden. Beispielsweise können lotplattierte Aluminiumbleche mit reinem Flußmittel verlötet werden. Neben dem Flußmittel können anwendungsfertige Zusammensetzungen gewünschtenfalls Hilfsstoffe umfassen. Das Flußmittel kann auch Hilfsstoffe enthalten wie Bindemittel, Dispergiermittel, Lotmetall, Lotmetall-Vorstufen, lotbildende Materialien wie Metallfluorsilikate, insbesondere Alkalifluorsilikate, oder Stabilisatoren. Im erfindungsgemäßen Verfahren sind Flußmittel aus reinem Alkalimetallfluorzinkat sowie Flußmittel, die zusätzlich Kaliumfluoraluminat und/oder Hilfsstoffe enthalten, sehr gut anwendbar.

Sofern Bindemittel im Flußmittel enthalten ist, ist es zweckmäßig in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-% enthalten. Sofern Lotmetall im Flußmittel enthalten ist, ist es zweckmäßig in einer Menge von 25 bis 75 Gew.-% enthalten. Das Flußmittel kann wie in den US-Patenten 5,100,048 und 5,190,596 beschrieben, lotbildende Metalle wie Silicium, Kupfer oder Germanium beigemischt enthalten. Diese sind dann in einer Menge von ca. 10 bis ca. 80 Gew.-% enthalten. Die vorstehend beschriebenen Mengenangaben können auch unter- oder überschritten werden. Die effektiv wirksame Mindest- oder Maximalmenge kann durch Handversuche (Lötversuche) ermittelt werden.

Als Lotmetall-Vorstufe kann auch Metallfluorsilikat, wie Alkalifluorsilikat, beispielsweise Kaliumhexafluorsilikat enthalten sein. Sofern es enthalten ist, liegt die Menge zweckmäßig im Bereich von 5 bis 95 Gew.-%.

Die vorstehenden Prozentangaben beziehen sich auf das als 100 Gew.-% gesetzte gesamte Flußmittel.

Wie in der DE-Anmeldung 196 36 897.9 gezeigt wird, kann lotfrei gelötet werden, wenn mindestens 6 Gew.-% K_2SiF_6 im Flußmittel enthalten sind. Das gleiche trifft laut EP-A 810 057 für Flußmittel zu, die 7 bis 15 Gew.-% Metallfluorsilikate wie Cs_2SiF_6 , $CsHSiF_6$, oder $CsKSiF_6$ enthalten. Bei K_2SiF_6 sind hierfür 25 bis 50, ja sogar bis 75 Gew.-% vorteilhaft. Aber auch wenn Metallfluorsilikate in geringen Mengen im Flußmittel enthalten sind, beispielsweise in einer Menge von 1 bis weniger als 6 Gew.-%, werden die Flußmittel Eigenschaften hinsichtlich der Benetzungeigenschaften der zu lögenden Oberfläche, aber auch der Schmelzpunkt des Flußmittels positiv beeinflußt.

Bei einem geplanten Einsatz des Flußmittels in Form einer Aufschlämmung können auch noch Dispergiermittel enthalten sein, die die Suspension stabilisieren.

Das Flußmittel kann in bekannter Weise auf die zu verbindenden Bauteile aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen aufgebracht werden. Die Trockenapplikation auf Basis von elektrostatischer Sprühtechnologie ist aufgrund der guten Fluidisierungseigenschaften der Flußmittel möglich. Alternativ kann man das Flußmittel in Form von wäßrigen bzw. organischen Suspensionen oder als Paste auf die zu verbindenden Werkstoffe applizieren. Wäßrige oder organische Aufschlämmungen enthalten zweckmäßig 15 bis 75 Gew.-% des Flußmittels. Man kann auch Suspensionen des Flußmittels in organischen Flüssigkeiten, zweckmäßig die üblicherweise als organische Lösungsmittel verwendete Substanzen wie Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol sowie Polyole einsetzen. Andere organische Flüssigkeiten ("carrier") sind Ether, z. B. Diethylenglycolmonobutylether, Ketone wie Aceton, Ester von Alkoholen, Diolen oder Polyolen. Binder für die Anwendung als Paste ist z. B. Ethylcellulose. Mittels Filmbildnern, gewöhnlich Polymere, die in organischen Lösemitteln, z. B. Aceton, löslich sind, können Flußmittel mit gegebenenfalls Lot oder Lot-Vorstufe auf das Werkstück aufgebracht werden und ergeben nach dem Verdampfen des Lösemittels einen fest haftenden Film. Geeignete Polymere sind z. B. (Meth-)Acrylate. Beim Löten verdampft der Filmbildner dann.

Bei der Anwendung kann das Lotmetall, sofern benötigt, im Flußmittel enthalten sein (als beigemischtes Pulver), es kann als Plattierung auf den zu verlögenden Bauteilen bereits aufgebracht sein oder zusätzlich zum Flußmittel aufgebracht werden.

Die Löttemperatur ist abhängig vom verwendeten Lot oder dem lotbildenden Metall oder Stoff. Unterhalb einer Lotmetall-Liquidustemperatur von 450°C spricht man definitionsgemäß vom Weichlöten (= "soldering"), darüber hinaus vom Hartlöten (= "brazing"). Es gibt niedrigschmelzende Lote, wie z. B. Zink-Aluminium-Lote, die bereits ab 390°C oder reines Zink-Lot, das bereits ab 420°C zum Verlöten verwendet werden kann. Andere Lote können bei höherer Temperatur verlötet werden. Al-Si-[Cu]-Lot kann man ab [530°C] bzw. 575°C verwenden.

In allgemeinen reicht eine Lottemperatur bis 600°C aus. Bevorzugt lötet man bei 390°C bis 600°C, insbesondere bei 420 bis 590°C. Dabei herrscht Umgebungsdruck. Ein Löten, z. B. im Vakuum, unter Verdampfen des Flußmittels, wie in der JP-A 03/099 795 beschrieben, fällt nicht unter die vorliegende Erfindung. Man kann Flammen- oder Ofen-löten, insbesondere in crärter Atmosphäre (z. B. N₂-Atmosphäre).

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann man bekannte Flußmittel einsetzen. Die japanische Anmeldung 71/293 699 offenbart beispielsweise Flußmittel bestehend aus Kaliumfluorzinkat in einem bestimmten molaren Verhältnis. Die US-A 4,645,119 offenbart ein Flußmittel auf Basis von Kaliumfluoraluminat, welches auch Kaliumfluorzinkat enthält. Das Kaliumfluorzinkat wurde als Zusatz zur Korrosionsverbesserung eingesetzt, nicht als Flußmittel. Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 659 519 offenbart ein Flußmittel zum Aluminiumlöten, welches Kaliumfluorid, Zinkfluorid und Aluminiumfluorid innerhalb bestimmter Bereiche enthält. Möglicherweise sind hier Kaliumfluorzinkate enthalten.

In folgenden werden neue Flußmittel beschrieben, die im erfindungsgemäßen Verfahren brauchbar sind und ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind.

Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Flußmittel, brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, welches Alkalimetallfluorzinkat und Lotmetall oder insbesondere eine Lotmetall-Vorstufe enthält sowie gegebenenfalls Alkalimetallfluoraluminat und gegebenenfalls Hilfsmittel oder daraus besteht. Alkali bedeutet vorzugsweise Kalium, Cesium und Rubidium. Bevorzugtes Alkalimetallfluorzinkat sind Kaliumfluorzinkat und/oder Cesiumfluorzinkat; bevorzugte Lotmetall-Vorstufe ist Silicium, Kupfer, Zink oder Germanium oder ein Metallfluorsilikat, vorzugsweise ein Alkalimetallfluorsilikat, insbesondere Kaliumfluorsilikat und/oder Cesiumfluorsilikat. Gewünschtenfalls können übliche Hilfsstoffe wie Binder, Träger oder Stabilisator enthalten sein. Bereits ab 2 Gew.-% Alkalifluorzinkat sind schon positive

DE 199 13 111 A 1

Einflüsse auf das Löverhalten feststellbar. Die Hilfsmittel, beispielsweise Binder, können in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flußmittels enthalten sein. Das Flußmittel enthält gemäß einer Ausführungsform vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-% Alkalifluorzinkat (als einzigen flußmittelwirksamen Bestandteil) und 5 bis 95 Gew.-% Lot oder Lotmetall-Vorstufe, oder es besteht aus ihnen.

- 5 Sofern zusätzlich zum Alkalifluorzinkat und Lotmetall oder Lotmetall-Vorstufe noch Alkalifluoraluminat im Flußmittel enthalten ist, betragen die Mengen vorzugsweise 5 bis 90 Gew.-% Alkalifluorzinkat, 5 bis 90 Gew.-% Lot oder Lotmetall-Vorstufe und 5 bis 90 Gew.-% Alkalifluoraluminat. Das Flußmittel kann aus diesen Bestandteilen bestehen, oder es können Hilfsmittel in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flußmittels, enthalten sein. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Flußmittel Alkalifluorzinkat, Alkalifluoraluminat sowie mindestens eine Lotmetall-Vorstufe. Bevorzugtes Alkalifluorzinkat ist Kaliumfluorzinkat und Cesiumfluorzinkat, bevorzugtes Lotmetall ist Silicium, Germanium, Zink oder Kupfer oder Alkalimetallfluorsilicat, vorzugsweise Kaliumfluorsilikat oder Cesiumfluorsilikat. Das Flußmittel kann aus den vorgenannten Bestandteilen bestehen. Das Alkalimetallfluorzinkat ist bevorzugt in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, das Alkalimetallfluoraluminat in einer Menge von 20 bis 80 Gew.-% und die Lotmetall-Vorstufe in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-% im Flußmittel enthalten. Gewünschtenfalls können übliche Hilfsstoffe wie Binder, Träger oder Stabilisator (für die Suspension) enthalten sein, vorzugsweise dann in einer Menge von 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flußmittels.

Noch ein Gegenstand der Erfindung ist ein Flußmittel, welches brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen ist und mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 5 Mol.-%, aber weniger als 100 Gew.-% Cesiumfluorzinkat sowie Kaliumfluoraluminat oder Cesiumfluoraluminat als Rest auf 100 Gew.-% enthält. Dieses Flußmittel enthält vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, insbesondere 50 oder mehr Gew.-% an Cesiumfluorzinkat. Vorteil dieses Flußmittels, welches gewünschtenfalls die üblichen Hilfsstoffe wie Binder, Träger oder Stabilisator enthalten kann, ist, daß man auch magnesiumhaltige Aluminiumlegierungen sehr gut löten kann. Dies wird auf das Cesium-Kation zurückgeführt. Alternativ sind deshalb auch Gemische von Kaliumfluorzinkat und Cesiumfluoraluminat oder Cesiumfluorzinkat sehr gut brauchbar.

Unter Verwendung des erfindungsgemäßen Flußmittels bzw. des erfindungsgemäßen Flußmittels hergestellte Baugruppen aus verlötzten Teilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die Herstellung der benötigten Alkalifluorzinate kann auf verschiedene Weise erfolgen. Beispielsweise kann man Alkalifluorid, z. B. Cesiumfluorid oder Kaliumfluorid, mit Zinkfluorid im gewünschten Verhältnis aufschmelzen. Alternativ kann man in wäßriger Lösung arbeiten. So kann man aus wäßriger Lösung Alkalifluoride und Zinkfluorid unter Bildung von Alkalizinkfluorid zur Reaktion bringen und das ausgefallene Alkalizinkfluorid gewünschtenfalls isolieren. Hierzu wird eine Zinkfluorid-Lösung, die gewünschtenfalls frisch aus Zinkoxid und wäßriger HF hergestellt worden ist, mit einer Kaliumfluorid-Lösung, die gewünschtenfalls frisch aus Kaliumhydroxid und wäßriger HF erhalten worden ist, umgesetzt werden. Die Aufarbeitung erfolgt derart, daß man den ausgefallenen Feststoff von der wäßrigen überstehenden Lösung abtrennt und dann trocknet. Eine andere Vorgehensweise sieht vor, eine Lösung von Alkalibifluoriden (d. h. Addukte von HF und Alkalifluorid) mit Zinkoxid umzusetzen. So kann man das Alkalifluorid und/oder das Zinkfluorid durch Umsalzen anderer Alkali- bzw. Zinksalze mittels HF oder Alkali- oder Ammoniumbifluorid in der Lösung erzeugen.

Informationen über Phasendiagramme, basierend auf Thermo- und Röntgenanalysen, werden von O. Schmidt-Dumont und Horst Bornefeld in Z. anorg. allgem. Chem. 287 (1956), Seiten 120 bis 137 beschrieben. Informationen über $\text{Cs}_4\text{Zn}_3\text{F}_{10}$ werden von D. Babel in Z. Naturforsch. 20a (1965), Seiten 165 und 166 beschrieben. Eine neue Methode zur Herstellung von Fluorometallaten wird von M. K. Chaudhuri, S. K. Ghosh und Z. Hiese in J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984), Seiten 1763 bis 1964 beschrieben.

Anders als im Stand der Technik angenommen, eignen sich Alkalifluorzinate als Flußmittel beim Aluminiumlöten bzw. Löten von Aluminiumlegierungen wie Mg-Al-Legierungen bei Temperaturen von 600°C und weniger. Das Arbeiten im Vakuum mit Flußmittel-Dampf ist nicht nötig. Der Rückstand ist nicht korrosiv und kann überlackiert werden. Die Palette der bekannten Flußmittel wird in unvorhersehbarer Weise bereichert.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung von Kaliumfluorozinkat (JF 009400)

- 55 Zinkoxid wird mit wäßriger HF zu einer Zinkfluorid-Lösung umgesetzt (Lösung 1). Lösung 1 wird unter Röhren zu einer zuvor hergestellten wäßrigen KHF₂-Lösung (Lösung 2 aus 23,3 g KF und 16 g HF) gegeben. Es wird eine Stunde nachgerührt und vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird bei 110°C im Umlaufschrank getrocknet. Ausbeute: 95,4% (d.Th.)
Analyse: XRD bestätigt reines KZnF_3 ; Identifizierung mit Referenzspektrum (s. Fig. 1/7).
- 60 DTA bis 650°C keine erkennbare Phasenumwandlung

Beispiel 2

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009403)

- 65 30 g CsOH wird mit wäßriger HF zu $\text{CsF} \cdot \text{HF}$ in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Röhren 16,3 g Zinkoxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.
Ausbeute: 52,8% (d.Th.)

DE 199 13 111 A 1

Analyse: 33,9% Cs, 37,9% Zn XRD lt. Anlage, kein Referenzspektrum vorhanden (s. Fig. 2/7).
DTA: mehrere Onsets, insbesondere bei 368,5°C, 558,8°C und 664,6°C.

Beispiel 3

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009404)

60 g CsOH wird mit wässriger HF zu CsF · HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Röhren 16 g Zink-oxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 52,8% (d.Th.)

Analyse: 49,0% Cs, 27,2% Zn XRD lt. Anlage, kein Referenzspektrum vorhanden (s. Fig. 3/7).
DTA: kleiner Onset 499°C, Hauptpeak bei 583°C Onset.

Beispiel 4

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009415)

Wie in Beispiel 3, jedoch wird bei ca. 90°C für 2,5 Stunden nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.
Ausbeute: 67,3% (d.Th.)

Analyse: 58% Cs 26,1%Zn XRD (s. Fig. 4/7) kein Referenzspektrum vorhanden.

Beispiel 5

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009418)

45 g CsOH wird mit wässriger HF zu CsF · HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Röhren 16,3 g Zink-oxid portionsweise zugegeben und bei ca. 80°C für 2 Stunden nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 73,5% (d.Th.)

Analyse: 85,5% Cs 36,2%Zn XRD, kein Referenzspektrum vorhanden (s. Fig. 5/7).
DTA: Onsets bei 502,4°C, 556,3°C und 586,4°C.

Beispiel 6

Herstellung von Natriumfluorozinkat (JF 009419)

16 g NaOH wird mit wässriger HF zu NaF · HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Röhren 32,6 g Zink-oxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 95,0% (d.Th.)

Analyse: XRD, Identifizierung mit Referenzspektrum 20 11 82 (s. Fig. 6/7).

DTA: Onset bei 648,4°C.

Beispiel 7

Herstellung von Rubidiumfluorozinkat (JF 009420)

20,5 g RbOH wird mit wässriger HF zu RbF · HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Röhren 16,3 g Zink-oxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 93,8% (d.Th.)

Analyse: XRD, Referenzspektrum 20 10 16 (s. Fig. 7/7).

DTA: Maxima bei 638,6°C und 683,9°C.

Löttests

Allgemeine Lötbedingungen

Auf einem Aluminium- bzw. AlMg-Coupon [25x25 mm], mit bzw. ohne Lot oder Lotplattierung, wird, um eine homogene Verteilung des Flußmittels auf der Oberfläche zu erhalten, eine definierte Menge Flußmittel mit ein bis zwei Tropfen Isopropanol auf der Couponoberfläche verrieben. Anschließend wird dieser Coupon mit einem Aluminiumwinkel [ca. 45°, Länge 40 mm, Höhe 5 mm] versehen und gewartet, bis das Isopropanol abgedampft ist. Dieser Coupon wird dann in den von einer kontrollierten Atmosphäre [Stickstoff Taupunkt -40°C] durchfluteten, vorgeheizten Lötofen [ca. 400°C bei ZnAl-Loten, ca. 520°C bei AlSi(Cu)-Loten] plaziert (sogenanntes CAB-Brazing) und auf Löttemperatur [Verlöten des Winkels mit dem Coupon, je nach Lot auf bis zu 600°C] aufgeheizt [sogen. CAB Brazing Prozesses]. Nocolok® ist Kaliumfluorataluminat.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Flux/Beflegung	3 g/m ² Al 3003 Al-Winkel	5 g/m ² Al 3003 + Lot Al-Winkel	6 g/m ² Al 3003 + Lot Al-Winkel	5 g/m ² Al plattiert m. 4050 Al-Winkel	10 g/m ² Al plattiert m. 4050 Al-Winkel	10 g/m ² AlMg1 + Lot AlMg1-Winkel	10 g/m ² AlMg1 + Lot AlMg1-Winkel
JF 009400 KZnF ₃				Lot AlSi12 zu 100 % veröltet	sehr gut geöltet	Zn-Lot, 1,5 cm nicht veröltet	
JF 009403 CsZnF ₃					Inhomogene Löhnahrt	befriedigend geöltet, 6 min	
JF 009404 CsZnF ₄		ZnAl 5/2 zu 100 % veröltet			sehr gut geöltet		
JF 009415 CsZnF ₃	sehr gut geöltet, 100%	sehr gut ge- öltet, 100 % zuviel Lot			1,5 cm nicht veröltet	1,5 cm nicht veröltet	
JF 009400 JF009400 + Si-Pulver 21				sehr gut ge- öltet, 100 %	sehr gut ge- öltet, 100 %	sehr gut ge- öltet, 100 %	nicht geöltet
JF 009400 AlSi12,1,1				nicht geöltet		1,5 cm nicht geöltet	
JF 009403 JF009403 + AlSi12,1,1				1,5 cm nicht veröltet	>80 % geöltet	sehr gut geöltet, 100 %	
KF+ZnF ₂ (Verteilung)				nicht geöltet		sehr gut geöltet, 100 %	
JF 009404 JF009404 + (2 SiF ₆) 1/2 Verteilung				Bal 15 g/m ² sehr gut geöltet		ZnAl 5-Lot zu 100 %, Zn-Lot zu 100 %	Zn-Lot nicht geöltet
CSAlF ₄ JF 009404							

DE 199 13 111 A 1

Flux/Befüllung	3 g/m ² Al 3003 Al-Winkel	5 g/m ² Al 3003 Al-Winkel	7 g/m ² Al 3003 Al-Winkel	5 g/m ² Al 3003 Lq. Al-Winkel	10 g/m ² Al plattiert n. 4050 Al-Winkel	10 g/m ² Al plattiert n. 4050 Al-Winkel	5 g/m ² Al 1 Lot Al-Winkel
JF 009404 JF 009404/Nacolok 0 1:1 Mischung				Lot 4145 100 % gelöst			AISI 12 zu 50 % verblebt
JF 009405 JF 009405/K2SF6 1:2 Verteilung	sehr gut gelöst 100 %						Lot AISI 12 zu 100 % verblebt
JF 009406 JF 009406/Nacolok 0 1:1 Mischung				Lot 4145 zu 100 % gelöst			
JF 009418					zu 100 % verblebt.	zu 100 % verblebt.	
JF 009419						nur punktuelle Verfärbung	
JF 009420 JF 009404 + Si-Rührer 21				Lot AISI 12 zu 100 % verblebt	zu 100 % verblebt	15 g/m ³ m. Lot AISI 12, Coupon + Winkel 6063 zu 100 % verfü- tet	mlt Lot AISI 12, Coupon 6063 + Al-Winkel 100 % verblebt
JF 009400 JF 009400 + Si-Flux 21				gut gelöst, 60 %			
JF 0094001 JF 0094001 + Si-Flux 21				gut gelöst, 100 %			
				gut gelöst, 60 %			

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 199 13 111 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, wobei das Flußmittel Alkalifluorzinkat oder Gemische von Alkalifluorid und Zinkfluorid enthält und man bei einer Temperatur im Bereich von 390°C bis 600°C, vorzugsweise von 420 bis 600°C, lötet.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Flußmittel Kalium- und/oder Cesiumfluorzinkat, enthalten ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß, sofern Cesiumfluorzinkat im Flußmittel enthalten ist, dies in einer Menge von mehr als 5 Mol-% vorliegt.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kaliumfluorzinkat und/oder Cesiumfluorzinkat in einer Menge von mehr als 30 Gew.-% im Flußmittel enthalten ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Kaliumfluorzinkat und/oder Cesiumfluorzinkat in einer Menge von 50 oder mehr Gew.-% im Flußmittel enthalten ist.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel aus Alkalifluorzinkat oder aus Alkalifluorzinkat und Hilfsmittel besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur im Bereich von 420 bis 590°C lötet.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zum Alkalifluorzinkat Kaliumfluoraluminat oder Cesiumfluoraluminat in einer Menge von bis zu 95 Gew.-% enthalten ist.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel Hilfsmittel wie Binder, Lotmetall, Lotmetall-Vorstufen oder Stabilisator für Suspensionen enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel Metallfluorsilikat, vorzugsweise Alkalifluorsilikat, enthält.
- 25 11. Abwandlung des Verfahrens nach Anspruch 1 zum lotfreien Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, wobei das Flußmittel Metallfluorsilikat, vorzugsweise Alkalifluorsilikat, insbesondere Kaliumfluorsilikat, in einer Menge von mindestens 5 bis 95 Gew.-% als Lotmetall-Vorstufe enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel in Form einer wässrigen oder alkoholischen Aufschlämzung eingesetzt wird.
- 30 13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man unter kontrollierter Atmosphäre lötet oder in der nichtoxidierenden Flamme.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Mg-haltige Legierungen des Aluminiums lötet.
15. Flußmittel brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, enthaltend oder bestehend aus Alkalimetallfluorzinkat, Lotmetall-Vorstufe sowie gegebenenfalls Alkalimetallfluoraluminat.
- 35 16. Flußmittel brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, enthaltend mehr als 5 Mol-%, vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, aber weniger als 100 Gew.-% Cesiumfluorzinkat.
17. Flußmittel enthaltend oder bestehend aus 5 bis 95 Gew.-% Alkalifluorzinkat und 5 bis 95 Gew.-% Lotmetall, Lotmetall-Vorstufe, wie Silicium, Kupfer, Zink und/oder Germanium, oder Alkalifluorsilikat.
18. Flußmittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 90 Gew.-% Alkalifluorzinkat, 5 bis 90 Gew.-% Lotmetall-Vorstufe und 5 bis 90 Gew.-% Kaliumfluoraluminat enthält oder daraus besteht.
- 40 19. Flußmittel enthaltend 5 bis 95 Gew.-% Alkalifluorzinkat und 95 bis 5 Gew.-% Alkalifluorsilikat, oder daraus bestehend.
20. Flußmittel nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß Alkali für Kalium, Cesium oder Rubidium steht.

45

50

55

60

65